



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 05 864 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 05 864.0
㉑ Anmeldetag: 23. 2. 94
㉒ Offenlegungstag: 24. 8. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
C 10 M 103/00
C 01 B 21/064
// (C10M 103/00,
125:00, C10N 50:08,
50:10, 50:04,
50:02) C09K 3/30,
C09D 131/04, 133/06,
101/08, 129/04, 7/12

DE 44 05 864 A 1

㉔ Anmelder:
Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, 81737
München, DE

㉕ Erfinder:
Matje, Peter, Dr., 87487 Wiggensbach, DE; Reck,
Franz, 87474 Buchenberg, DE; Röhlinger, Hans-Uwe,
87448 Oberdorf, DE

㉖ Festschmierstoffe für Hochtemperaturschraub-, -flansch- und -steckverbindungen

㉗ Die Erfindung betrifft Festschmierstoffe für Hochtempera-
turschraub-, -flansch- und -steckverbindungen, dadurch
gekennzeichnet, daß sie hexagonales Bornitrid in Pulverform
sowie für Festschmierstoffe übliche Zusätze enthalten.

PTO 2003-1920
S.T.I.C. Translations Branch

DE 44 05 864 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 034/397

5/28

Die Erfindung betrifft Festschmierstoffe für Hochtemperaturschraub-, -flansch- und -steckverbindungen auf Basis von hexagonalem Bornitrid.

Schraub-, Flansch- und Steckverbindungen für Hochtemperaturanwendungen, die nicht geschmiert werden, unterliegen in verstärktem Maße der Korrosion, was letztendlich zu einem Festfressen der Schraub-, Flansch- oder Steckverbindung führt. Auch die Verwendung von Ölen kann den üblichen Anforderungen an die Schraubverbindungen nicht befriedigend erfüllen, da Öle zum Auskriechen und Verbrennen neigen und somit auch bei ihnen die Gefahr des Austrocknens mit anschließendem Verschleiß der Gewindeoberfläche besteht. Für Hochtemperaturschraub-, -flansch- und -steckverbindungen verwendet man daher in der Regel festschmierstoffhaltige Pasten oder Gleitlacke.

Als Festschmierstoffe werden Molybdändisulfid, Graphit oder Metallpulver wie Kupfer, Aluminium, Blei, Nickel oder Kombinationen dieser Stoffe verwendet (Maschinenmarkt Würzburg 98, 1992, S. 94—101). Molybdändisulfidhaltige Pasten werden an Schraubverbindungen aller Art bis etwa 300°C verwendet. Bei Temperaturen über 300°C werden schwefelfreie Festschmierstoffpasten auf Basis von Graphit oder Metallpulvern verwendet.

Die Verwendung von Metallpulvern ist wegen einer möglichen Gesundheitsgefährdung nachteilig und häufig nicht möglich. So ist Nickel als Bestandteil von Hochtemperaturschraubenpasten ungeeignet, da Nickel in atembare Form, wie es in Spraydosen vorliegt oder beim Abbürsten benützter mit nickelhaltiger Paste geschmierter Schrauben als Staub auftritt, in Deutschland seit 1985 als krebserregend kennzeichnungspflichtig ist. Molybdändisulfid zersetzt sich bei hohen Temperaturen in gesundheitsgefährdende Stoffe.

Aufgabe der Erfindung war es, Festschmierstoffe zur Verfügung zu stellen, die das Festfressen oder Festbrennen von thermisch stark belasteten Schraub-, Flansch- und Steckverbindungen verhindern.

Die Aufgabe wird gelöst durch Festschmierstoffe, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie neben den für Festschmierstoffe üblichen Zusätzen hexagonales Bornitrid in Pulverform enthalten.

Die Bornitrid Pulver behalten bei den Temperaturen von -150°C bis etwa 1000°C an Luft, bei denen Hochtemperaturschmierstoffe vorzugsweise zur Anwendung kommen, ihre Schmierfähigkeit. Unter Inertatmosphäre bleibt die Schmierwirkung bis zur Zersetzung des BN erhalten. Sie ermöglichen daher ein Lösen der Verbindung ohne erhöhte Krafteinwirkung. Darüber hinaus werden keine Rostlöser benötigt und ein Beschädigen der Gewinde wird vermieden.

Die erfindungsgemäßen Festschmierstoffe enthalten vorzugsweise hexagonale BN Pulver einer Reinheit größer 90%, vorzugsweise einer Reinheit größer 95% und einer spezifischen Oberfläche von 1—40 m²/g, besonders bevorzugt einer spezifischen Oberfläche von 5—20 m²/g.

Der erfindungsgemäße Festschmierstoff enthält ein Bindemittel auf organischer oder anorganischer Basis in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%.

Beispiele für Bindemittel auf organischer Basis sind Polyvinylacetat, Polymethacrylat, Celluloseester, Polyvinylalkohole und Alkoholate.

Beispiele für Bindemittel auf anorganischer Basis sind Phosphate wie Monoaluminiumphosphat, Borphospha-

te, Silikate, Aluminate.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Festschmierstoffe keine Bindemittel.

Der erfindungsgemäße Festschmierstoff kann als Pulver, als Suspension, in Sprayform oder als Paste zur Anwendung kommen. Je nach Anwendungsform wird der erfindungsgemäße Festschmierstoff nach Vermischung mit weiteren Substanzen verwendet.

In Pulverform besteht der erfindungsgemäße Festschmierstoff vorzugsweise aus dem o.g. hexagonalen BN-Pulver sowie mindestens einem der genannten Bindemittel.

Besonders bevorzugt besteht der in Pulverform eingesetzte erfindungsgemäße Festschmierstoff ausschließlich aus hexagonalem Bornitridpulver einer Oberfläche von 1—40 m²/g, besonders bevorzugt einer Oberfläche von 5—20 m²/g und einer Reinheit größer 90%, besonders bevorzugt einer Reinheit größer 97%. Solche BN-Pulver sind käuflich erhältlich unter der Bezeichnung BN S1 bei der Fa. ESK (München).

Die Erfindung betrifft somit ebenfalls die Verwendung von BN-Pulvern der genannten Beschaffenheit als Hochtemperaturfestschmierstoff für Schraub-, Flansch- und Steckverbindungen.

Wird der Festschmierstoff in Form einer Suspension verwendet, so enthält diese bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise etwa 15 Gew.% BN-Pulver in der für die Pulverform genannten Qualität, bis zu 10 Gew.% vorzugsweise bis zu 5 Gew.% des vorgenannten Binders sowie ein geeignetes Suspensionsmittel.

Als Suspensionsmittel sind vorzugsweise Flüssigkeiten geeignet, deren Freisetzung nicht zu Schädigungen der Gesundheit oder der Umwelt führen. So sind als Suspensionsmittel beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Aceton, Wasser oder Mischungen mit Wasser geeignet, wobei Wasser bevorzugt geeignet ist.

Die genannte Suspension läßt sich nach Abfüllen in Spraydosen unter Zusatz eines geeigneten Treibmittels in Form eines Sprays anwenden.

Als Treibmittel sind alle üblichen Treibmittel geeignet, wobei umweltfreundliche Treibmittel bevorzugt geeignet sind.

Wird der Festschmierstoff in Form einer Paste verwendet, so enthält diese Paste bis zu 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 30 Gew.% BN-Pulver in der für die Pulverform genannten Qualität, bis zu 30 Gew.% vorzugsweise bis zu 15 Gew.% des vorgenannten Bindemittels sowie inerte Füllstoffe bis zu einer Menge von 40 Gew.-%.

Als inerte Füllstoffe können beispielsweise Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliciumcarbid, Glimmer und/oder Silikate eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Festschmierstoffe eignen sich für alle bekannten thermisch belasteten Schraub-, Flansch- und Steckverbindungen. Insbesondere eignen sie sich zur Schmierung von Zündkerzengewinden, von Lambdasondengewinden und von Dichtungen wie insbesondere Zylinderkopfdichtungen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung einer Schmiermittelsuspension

Das Bornitrid wird unter Rühren (1 h/600 Upm) direkt in die Vorlage aus Suspensionsmittel, in welchem bereits Binder gelöst bzw. dispergiert vorliegen, einge-

arbeitet. Die feinere Verteilung des Festschmierstoffs in der Vorlage gelingt anschließend durch den Einsatz eines Ultra-Turrax (10 min).

Suspension auf Wasserbasis:

340,0 kg Wasser
1,0 kg Polyvinylalkohol
60,0 kg Bornitrid BN-S1

Suspension auf Alkoholbasis:

200 kg Ethanol/Isopropanol
1 kg Polyvinylbutyral
50 kg Bornitrid BN-S1

Beispiel 2

Herstellung eines Schmiermittelsprays

Die im Beispiel 1 aufgeführten Rezepturen werden als Stammsuspension zur Sprayabfüllung verwendet. Zusammen mit einem umweltfreundlichen Treibmittel wie Propan/Butan, Kohlendioxid oder Stickstoff erfolgt die volltechnisierte Sprayabfüllung in Druckgaspackungen.

Schmiermittelspray auf Wasserbasis: 50,0 g Suspension auf Wasserbasis + 150,0 g Treibmittel Kohlendioxid

Schmiermittelspray auf Alkoholbasis: 30,0 g Suspension auf Alkoholbasis + 170,0 g Treibmittel Propan/Butan

Beispiel 3

Herstellung einer Schmiermittelpaste

Das Bornitrid wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe eines Knetrührwerks direkt in die Vorlage aus Suspensionsmittel, in welchem bereits Binder gelöst bzw. dispergiert vorliegen, eingearbeitet. Binder und Bornitridmengen werden so gewählt, daß die Vorlage nach Einbringen sämtlicher Bestandteile die gewünschte pastöse Konsistenz aufweist.

Schmiermittelpaste auf Wasserbasis:

61,0 kg Wasser
2,0 kg Polyvinylalkohol
37,0 kg Bornitrid BN-S1

Beispiel 4

Verwendung des erfindungsgemäßen Festschmierstoffs zur Schmierung von Zündkerzen und Lambdasonde

Der Gewindegang der Zündkerze bzw. der Lambdasonde wird mit dem erfindungsgemäßen Festschmierstoff aus Beispiel 2 eingesprüht bzw. mit dem Festschmierstoff aus Beispiel 3 eingepinselt. Nach dem Trocknen an der Luft wird die Zündkerze in den Zylinderkopf geschraubt, bzw. die Lambdasonde eingesteckt und mit einer Überwurfmutter gesichert. Zum Lösen dieser Verbindung wird nach 100 Betriebsstunden ein Drehmoment im Bereich des Anzugmoments benötigt. Eine Korrosion, die ein Festfressen verursacht hätte, wird nicht beobachtet.

Beispiel 5

Verwendung des erfindungsgemäßen Schmiermittels als Trennmittel zur leichten Demontage einer Zylinderkopfdichtung

Je eine Zylinderkopfdichtung wird beidseitig mit dem erfindungsgemäßen Festschmiermittel besprüht (Festschmiermittel aus Beispiel 2) oder gestrichen (Festschmiermittel aus Beispiel 1). Nach dem Trocknen wird die Zylinderkopfdichtung in den Motor eingebaut. Nach einer Motorenlaufzeit von 150 h läßt sich die Zylinderkopfdichtung ausbauen, ohne daß sie an Metallteilen haften bleibt und eine Beschädigung der metallischen Dichtflächen durch mechanische Einwirkung auftritt.

Patentansprüche

1. Festschmierstoffe für Hochtemperaturschraub-, -flansch- und -steckverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie hexagonales Bornitrid in Pulverform sowie für Festschmierstoffe übliche Zusätze enthalten.

2. Festschmierstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hexagonales Bornitrid in Pulverform hexagonale BN-Pulver einer Reinheit größer 90% und einer spezifischen Oberfläche von 1—40 m²/g verwendet wird.

3. Festschmierstoff gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hexagonale Bornitrid-Pulver eine Reinheit größer 95% und eine spezifische Oberfläche von 5—20 m²/g hat.

4. Verwendung von hexagonalem Bornitrid in Pulverform einer Reinheit größer 90% und einer spezifischen Oberfläche von 1—40 m²/g als Festschmierstoff.

5. Verwendung eines Festschmierstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 oder von hexagonalem Bornitrid in Pulverform einer Reinheit größer 90% und einer spezifischen Oberfläche von 1—40 m²/g zur Schmierung von Zündkerzen, Lambdasonden oder Zylinderkopfdichtungen.

- Leerseite -

PTO 03-1920

CY=DE DATE=19950824 KIND=A1
PN=4 405 864

SOLID LUBRICANTS FOR HIGH-TEMPERATURE SCREW-, FLANGE-, AND PLUG-IN
CONNECTIONS

[Festschmierstoffe für Hochtemperaturschraub-, flansch-, und
steckverbindungen]

Peter Matje, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. March 2003

Translated by: FLS, Inc.



PUBLICATION COUNTRY	(19) :	DE
DOCUMENT NUMBER	(11) :	4405864
DOCUMENT KIND	(12) :	A1
	(13) :	PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43) :	19950324
PUBLICATION DATE	(45) :	
APPLICATION NUMBER	(21) :	24405864.0
APPLICATION DATE:	(22) :	19940223
ADDITION TO	(61) :	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51) :	C10M 103.00; C01B 21/064; C10M 125/00; C10N 50/08; C10N 50/10; C10N 50/04; C10N 50.02; C09K 3/30; C09D 131/04; C09D 133/06; C09D 129.04; C09D 7.12
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52) :	
PRIORITY COUNTRY	(33) :	
PRIORITY NUMBER	(31) :	
PRIORITY DATE	(32) :	
INVENTOR	(72) :	MATJE, PETER; RECK, FRANZ; RÖHLINGER, HANS-UWE
APPLICANT	(71) :	ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH
TITLE:	(54) :	SOLID LUBRICANTS FOR HIGH-TEMPERATURE SCREW-, FLANGE-, AND PLUG-IN CONNECTIONS
FOREIGN TITLE	[54A] :	FESTSCHMIERSTOFFE FÜR HOCHTEMPERATURSCHRAUB-, FLANSCH-, UND STECKVERBINDUNGEN



Description

The invention relates to solid lubricants for high-temperature screw-, flange-, and plug-in connections on the basis of hexagonal boron nitride.

Screw-, flange-, and plug-in connections for high-temperature applications, that are not lubricated, are subject to corrosion to a higher degree which, ultimately, results in a jamming of the screw-, flange-, or plug-in connection. Nor can the use of oils satisfactorily meet the usual requirements in these screw joints because oils tend to creep out and burn, and, hence, the danger of a drying out and subsequent wear and tear on the threaded surface exists with them, as well. Therefore, as a rule, solid lubricant-containing pastes or friction-reducing lacquers are used for high-temperature screw-, flange-, and plug-in connections.

Molybdenum sulfide, graphite, or metal powders, such as copper, aluminum, lead, nickel, or combinations of these substances, are used as solid lubricants (Würzburg Machine Marketplace 93, 1992, p. 94 - 101).

Molybdenum sulfide-containing pastes are used on screw joints of all kinds up to 300°C. With temperatures in excess of 300°C, sulfur-free solid lubricants on the basis of graphite or metal powders are used.

The use of metal powders is disadvantageous due to potential health hazards, and is frequently not an option. Thus, nickel is unsuitable as a component of high-temperature screw pastes because, in a breathable form as it is present in spray cans, or when it occurs as a dust when used screws are brushed off, has been recognized as a carcinogen in Germany



since 1985 and must be labeled as such. Molybdenum sulfide disintegrates into harmful substances at high temperatures.

It was the objective of the invention to provide solid lubricants which would prevent the jamming or baking on of screw-, flange-, and plug-in connections that are under high thermal stress loads.

This objective is realized through solid lubricants which are characterized in that, apart from standard additives for solid lubricants, they contain hexagonal boron nitride in a powder form.

At temperatures of -150°C to about $1,000^{\circ}\text{C}$ in air in which high-temperature lubricants are preferably used, boron nitride powders keep their lubricating power. Under an inert atmosphere, the lubricating effect is maintained until the BN disintegrates. Therefore, they facilitate a disengagement of the connection without an increase of force. Moreover, no penetrating oils are needed and damage to the threads is avoided.

The solid lubricants in accordance with the invention, preferably, contain hexagonal BN powder of a purity of greater than 90%, preferably, a purity of greater than 95%, and a specific surface of $1\text{--}40\text{ m}^2/\text{g}$, especially preferably, a specific surface of $5\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$.

The solid lubricant in accordance with the invention contains an organically or inorganically based bonding agent in quantities from 0 to 20 wt. %.

Examples for organically based bonding agents are polyvinyl acetate, polymethacrylate, cellulose ester, polyvinyl alcohols, and alcoholates.



Examples for inorganically based bonding agents are phosphates, such as monoaluminum phosphate, boron phosphates, silicates, aluminates.

The solid lubricants in accordance with the invention, preferably, do not contain any bonding agents.

The solid lubricant in accordance with the invention may be used as a powder, suspension, in the form of a spray, or as a paste. Depending upon the form of application, the solid lubricant in accordance with the invention is used after it has been mixed with additional substances.

In a powder form, the solid lubricant in accordance with the invention, preferably, consists of the above-mentioned hexagonal BN powder, as well as of, at least, one of the mentioned bonding agents.

It is especially preferable that the solid lubricant which is used in powder form consist of hexagonal boron nitride powder with a surface of 1-40 m²/g, exclusively, a surface of 5-20 m²/g and a purity of greater than 90% being especially preferred, and a purity of greater than 97% being most especially preferred. Such BN powders can be purchased under the name BN S1 from the ESK Corporation (Munich).

Thus, the invention also relates to the use of BN powders of the mentioned properties as a high-temperature lubricant for screw-, flange-, and plug-in connections.

If the solid lubricant is used in the form of a suspension, it contains up to 30 wt.%, preferably, about 15 wt.% of BN powder in the grade specified for the powder form, up to 10 wt.%, preferably, up to 5 wt.% of the



previously mentioned bonding agent, as well as an appropriate suspending medium.

Preferable, appropriate suspension media are liquids, the release of which will not result in any harm to health or the environment. Thus, for instance, ethanol, isopropanol, acetone, water, or mixtures with water, are appropriate suspension media, whereas water is preferable.

After filling it into spray cans with the addition of an appropriate propellant, the mentioned suspension can be applied in the form of a spray.

All standard propellants are suitable as propellants, whereas environmentally friendly propellants are preferable.

If the solid lubricant is used in the form of a paste, this paste contains up to 40 wt.%, preferably, about 30 wt.% of EN powder in the grade specified for the powder form, up to 30 wt.%, preferably, up to 15 wt.% of the previously mentioned bonding agents, as well as inert fillers up to a quantity of 40 wt.%.

Examples of inert filler options include aluminum oxide, titanium oxide, silicon carbide, mica, and/or silicates.

Solid lubricants in accordance with the invention are appropriate for any known screw-, flange-, and plug-in connections that are subjected to thermal stress. They are particularly well-suited for the lubrication of spark plug sockets, oxygen sensor sockets, and seals, such as, particularly, cylinder head gaskets.

The following examples will serve to further explain the invention.



Example 1

Preparation of a lubricant suspension

The boron nitride is directly worked (1h/600 Upm) into the distillate of the suspension medium in which the bonding agents are already present in dissolved or dispersed form, while stirring. The finer distribution of the solid lubricant in the distillate is subsequently managed through the use of an Ultra-Turrax (10 min.).

Water-based suspension:

340.4 kg of water

1.0 kg of polyvinyl alcohol

60.0 kg of boron nitride BN-S1

Alcohol-based suspension:

200 kg of ethanol/isopropanol

1 kg of polyvinyl butyral

50 kg of boron nitride BN-S1

Example 2

Preparation of a lubricant spray

The formulations listed in Example 1 are used as the original suspension which is filled into the spray. Together with an environmentally friendly propellant, such as propane/butane, carbon dioxide, or nitrogen, the fully technical filling of the spray is carried out into compressed gas cylinders.

Water-based lubricant spray: 50.0 g of water-based suspension +
150.0 g of propellant carbon dioxide



Alcohol-based lubricant spray: 30.0 g of alcohol-based suspension
+ 170.0 g of propellant propane/butane

Example 3

Preparation of lubricant paste

As in Example 1, the boron nitride is directly worked into the distillate of the suspension medium in which the bonding agents are already present in a dissolved or dispersed form, with the assistance of a mixing apparatus. The bonding agents and boron nitride quantities are selected, so that the distillate will exhibit the desired consistency after all components have been introduced.

Water-based lubricant paste:

61.0 kg of water

2.0 kg of polyvinyl alcohol

37.0 kg of boron nitride BN-S1

Example 4

Use of the solid lubricant in accordance with the invention to
lubricate spark plugs and oxygen sensor

The socket of the spark plug or the oxygen sensor is sprayed with the invented solid lubricant from Example 2, or the solid lubricant from Example 3 is brushed on. After air-drying, the spark plug is screwed into the cylinder or the oxygen sensor is plugged in and secured with a swivel nut. To undo this connection, one torsional momentum is required after 100 hours of operation in the range of the starting torque. Corrosion, which would have caused a jamming, is not observed.



Example 5

Use of the lubricant in accordance with the invention as a separating fluid for the easy removal of a cylinder head gasket

One cylinder head gasket, respectively, is bilaterally sprayed with the solid lubricant in accordance with the invention (solid lubricant from Example 2), or it is brushed on (solid lubricant from Example 1).

After drying, the cylinder head gasket is installed in the engine. After an engine running time of 150 h, the cylinder head gasket can be removed without sticking to the metal parts, and without any damage occurring to the metallic sealing joints as a result of mechanical impact.

Patent Claims

1. Solid lubricants for high-temperature screw-, flange-, and plug-in connections characterized in that they contain hexagonal boron nitride in a powder form, as well as common additives for solid lubricants.

2. Solid lubricants, in accordance with Claim 1, characterized in that hexagonal BN powder in a purity of greater than 90% and a specific surface of $1-40 \text{ m}^2/\text{g}$ is used as the hexagonal boron nitride in powder form.

3. Solid lubricants, in accordance with Claim 2, characterized in that the hexagonal boron nitride powder has a purity of greater than 95% and a specific surface of $5-20 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Use of hexagonal boron nitride in a powder form of a purity of greater than 90% and a specific surface of $1-40 \text{ m}^2/\text{g}$ as a solid lubricant.



5. Use of a solid lubricant, in accordance with one or several of the Claims 1 to 3, or of hexagonal boron nitride in a powder form of a purity of greater than 90% and a specific surface of 1-40 m²/g for the lubrication of spark plugs, oxygen sensors, or cylinder head gaskets.



Blank page

